Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Otto Engelfried
aus Tübingen

1937

Buchdruckerei Bölzle, Tübingen, Marktgasse 10

Dekan: Prof. Dr. Lehmann

Referent: Privatdozent Dr. F. Seidel

Zum Druck genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Privatdozent Dr. F. Seidel, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, danke ich für die vielseitige Förderung und liebenswürdige Unterstützung, die er mir während der Ausführung nachstehender Arbeit zuteil werden ließ.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549601_0045

Theoretischer Teil.

Seit dem Beginn der großtechnischen Herstellung künstlicher Spinnfasern war die Textilchemie ständig bestrebt, deren Eigenschaften zu vergüten. Diese Einstellung zeigt sich einerseits an der Vervollkommnung des Spinnvorganges und andererseits an der Verwendung der vielen und verschiedenartigsten Spezialpräparate, die als Zusätze zu den Spinnlösungen oder für eine Nachbehandlung des fertigen Fadens Verwendung finden.

Für Kunstseide ist bekannt, daß sie in nassem Zustande — gegenüber der natürlichen Cellulosefaser — eine erheblich verminderte Reißfestigkeit besitzt, und daß sich dieser Nachteil bei allen ihren Naß-Operationen in der häufigen Wiederkehr mechanischer Schäden zeigt. So müssen Wäscherei und Bleicherei darauf Rücksicht nehmen und mildere Behandlungsformen wählen, die im allgemeinen auf eine Verminderung von Temperatur und Reaktionszeit hinauslaufen. Gegenwärtig findet diese Forderung in den vorhandenen Netz- und Emulgierungsmitteln ihre Erfüllung. Damit wird jedoch eine Erhöhung der Naßfestigkeit des künstlichen Fadens nicht erzielt, und manchmal scheinen auch niedriger Preis und rascher modischer Wechsel bei kunstseidenen Gespinnsten darauf verzichten zu wollen. Bei derartigen „kurzlebigen" Artikeln muß dann ein geschmeidiger, weicher Griff für die Kauffreudigkeit bestimmend sein. Eine solche „Avivage", die meist schon nach der ersten Wäsche wieder restlos verschwindet, bedeutet keinesfalls eine Verbesserung von Waschfähigkeit und Tragfähigkeit und insbesondere nicht eine Verminderung des starken Knitterns kunstseidener Gewänder. Gelöst sind alle diese Probleme noch nicht und solange keine besseren Kunstfäden hergestellt werden, sind noch immer wertvollere Präparate zu ihrer Veredelung erwünscht.

Die Erfahrungen und Erfolge, welche fast immer zuerst bei der Nachbehandlung künstlicher Spinnfäden mit den verschiedenartigsten technischen Präparaten gewonnen wurden, sind alsbald auch auf pflanzliche und tierische Spinnfasern übernommen worden. Die chemische Patentliteratur und der Reklameteil textilchemischer Zeitschriften weisen dauernd auf die Veredelungsmöglichkeiten aller Gespinstfasern hin. Es ist aber geradezu überraschend, daß dieses Gebiet der Chemie kaum eine eingehende wissenschaftliche Bearbeitung gefunden hat. Nur von den neueren chemischen Waschmitteln, den sauren Schwe-

felsäureestern der Fettalkohole und den Kondensationsprodukten vom Typus der „Igepone“ finden sich einige wissenschaftliche Abhandlungen, aber auch deren Inhalt ist zum Teil weniger auf präparative und systematische Forschung eingestellt, als vielmehr auf eine etwas einseitige Betonung der Vorzüge moderner technischer Handelspräparate der Veredelungsindustrie. Demzufolge finden sich im chemischen Schrifttum auch kaum Veröffentlichungen, wie sie die Farbenchemie in so großer Zahl kennt, in denen die Darstellung und die chemischen Beziehungen zwischen ihrer Konstitution, Aufziehfähigkeit, Haftfestigkeit und ihre sonstigen textilchemischen Vorzüge Erwähnung finden. Die vorliegende Arbeit verfolgt die Absicht, diese Lücke mit auszufüllen.

Die theoretischen Grundlagen für die nachfolgenden Ueberlegungen und chemischen Präparate entsprechen vielfach den Erfahrungen der Farbenchemie. Wir wissen, daß bei künstlichen organischen Farbstoffen durchsichtige Beziehungen zwischen Konstitution, Dispersitätsgrad und Ziehvermögen bestehen [1]). Hier ist besonders zu erwähnen, daß Dispersitätsbestimmungen zeigen, daß die sauren Wollfarbstoffe größtenteils molekulargelöste Verbindungen sind, die verschieden große kolloide Anteile besitzen können, und daß die Baumwollfarbstoffe mit zunehmender Teilchengröße immer stärker und bei kolloider Verteilung am stärksten färben. Demzufolge sind Farbstoffe, die in wässriger Lösung zu etwa gleichen Teilen molekular-dispers und kolloid gelöst sind, typische Halbwoll-Farbstoffe. Farbstoffe mit besonderer Affinität zu Cellulose müssen außerdem in ihrem Bau langgestreckt, nicht verzweigt und nicht kugelförmig sein. — Bei einer Betrachtung patentierter Veredelungsprodukte läßt ihre Mehrzahl erkennen, daß sie als Bestandteile Fettsäuren, deren Abkömmlinge oder höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe enthalten. Vielfach handelt es sich um Gemische kolloiden Charakters, in selteneren Fällen um einheitliche chemische Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit sind diese Erkenntnisse berücksichtigt worden, indem zunächst in die farblosen „Grundkörper“ der Farbstoffe Paraffin- bzw. Fettsäurereste mit möglichst fester chemischer Bindung eingefügt wurden. Dies ließ sich in Form von Stearoyl-chlorid und Octadecyl-bromid vermittels der Friedel-Crafts'schen Reaktion und nach dem Schema der Alkylierung bzw. Acylierung vorhandener Aminogruppen durchführen.

Das Stearoyl-chlorid ist nach der Vorschrift von H. A. Shonle und P. Q. Row [2]) gut darzustellen, und das Octadecyl-bromid gewann ich

[1]) Eine ausführliche Abhandlung über dieses Problem stammt von A. Schaeffer; Ztschr. angew. Chem. 46, 618 [1933].

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. 43, 363 [1921] (C. 1921, I. 894).

vorteilhafter als A. Oskerko[3]) und ähnlich wie J. Dick Meyer und E Emmet Reid[4] und J.R. Ruhoff, R.E. Burnett und E. Emmet Reid[5]), indem ich in geschmolzenen Octadecylalkohol bei 100° wasserfreien Bromwasserstoff einleitete. Im Gegensatz zu den zuletzt genannten Forschern reinigte ich das Octadecyl-bromid nur durch Vakuumdestillation.

Als erste Verbindung wählte ich für meine Betrachtungen das Mono-stearoyl-benzol (I), das bereits von A. Claus und H. Häfelin[6]) aus Stearoyl-chlorid und Benzol mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid dargestellt worden ist. Seine bisher noch unbekannte Sulfosäure sollte als einfach gebaute Substanz zeigen, in welcher Beziehung Wasserlöslichkeit und Fettcharakter stehen, ob die Verbindung in Analogie zu den sauren Wollfarbstoffen auf tierische Fasern zieht, und welche Eigenschaften sie ihnen verleiht. Die Sulfurierung des Stearoylbenzols läßt sich wider allen Erwartungen nicht durchführen[7]). Die Substanz bleibt in der vier- und fünffachen Gewichtsmenge Schwefelsäure mit 15 % Schwefeltrioxyd gelöst — auch bei mehrstündiger Einwirkung — vollkommen unverändert, während eine noch stärkere Säure sie dann sehr rasch zersetzt.

Um den fett- bzw. paraffinartigen Charakter des Monostearoylbenzols zu verstärken, habe ich zunächst festgestellt, wie viele Stearinsäurereste von einem Molekül Benzol unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion maximal aufgenommen werden. Bei einem Umsetzungsverhältnis von einem Molekül Benzol mit drei Molekülen Stearoyl-chlorid bildet sich stets nur das Mono-stearoylbenzol, und es bleibt dabei gleichgültig, ob als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol verwendet wird. Das im Ueberschuß angewandte Säurechlorid wird als Stearinsäure zurückgewonnen.

In Parallele zu dem Stearoyl-benzol stellte ich das Octadecylbenzol (II), das schon F. Krafft[8]) mittels der Fittig'schen Synthese und N.K. Adam[9]) durch Reduktion des Stearoyl-benzols dargestellt haben. Auf die Synthese dieser Verbindung habe ich, ausgehend von Benzol, Octadecyl-bromid und katalytischen Mengen Aluminiumchlorid, erstmals das Verfahren von Friedel und Crafts angewandt.

---

[3]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 413 [1914] (C. 1914, II. 1264).
[4]) Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1583 [1933] (C. 1933, II. 35).
[5]) Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2784 [1934] (C. 1935, I. 2665).
[6]) Journ. prakt. Chem. [2] 54, 399 [1896].
[7]) Demgegenüber wird im F. P. 693 699 vom 11./4. 1929 (C. 1931, I. 1018) die Darstellung einer Palmitoyl-benzol-sulfosäure beschrieben, die als Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmittel technisch verwertbar ist.
[8]) B. 19, 2984 [1886].
[9]) Proc. Royal. Soc. London 103 A, 684 [1923] (C. 1923, III. 1294).

Die Ausbeuten, die nach dieser Arbeitsweise gefunden wurden, zeigen, daß es gegenüber den zuvor erwähnten Darstellungsmethoden keine Vorteile bietet. Das Octadecyl-benzol ist eine wachsähnliche farblose Substanz, die bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in die Octadecyl-benzol-mono-sulfosäure (III)[8][9] übergeht. Ihr Natriumsalz zieht in deutlich erkennbarer Menge, ähnlich wie ein Säurefarbstoff, auf Wolle und Baumwolle und gibt kunstseidenen Geweben einen fließenden, weichen Griff. Nähere Einzelheiten über die textilchemische Eignung enthalten die Tabellen am Ende meiner experimentellen Ausführungen.

I. $C_6H_5\text{-}COC_{17}H_{35}$

II. $C_6H_5\text{-}C_{18}H_{37}$

III. $C_{18}H_{37}\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H$

Die Feststellung, daß Octadecyl-benzol-sulfosäure auf tierische und pflanzliche Fasern aufzieht, ermunterte mich das N, N-Dichlor-octadecyl-benzol-sulfamid (IV) darzustellen und seine chemische und textilchemische Wirkungsweise mit dem bekannten „Aktivin“ [10], das ist p-Toluol-sulfo-chloramid-natrium (V) und dem entsprechenden „Dichlor-amin“, „Peraktivin“ (VI) zu vergleichen.

IV. $C_{18}H_{37}\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\,.\,NCl_2$

V. $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}N\begin{matrix}Cl\\Na\end{matrix}$

VI. $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NCl_2$

Diese organischen Oxydationsmittel sind relativ beständig, in Gegenwart oxydierbarer Stoffe wird ihre Zersetzungsgeschwindigkeit größer, immerhin bleibt sie jedoch geringer als die einer Hypochloritlauge. Durch Hydrolyse entsteht in saurer Lösung unterchlorige Säure, in wässriger Lösung Sauerstoff. In dem N, N-Dichlor-octadecyl-benzol-sulfamid (IV) erhoffte ich eine Substanz zu erhalten, die in wässriger Lösung zunächst — genau wie die zugehörige Säure — auf die tierische Faser aufzieht und dort — und nicht im Bad — ihre Bleichwirkung entfaltet. Ueber das Octadecyl-benzol-sulfosäure-chlorid (VII) ließ sich ohne Schwierigkeit das entsprechende „Sulfamid“ (VIII) herstellen, aber die

VII. $C_{18}H_{37}\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\,.\,Cl$

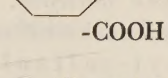
VIII. $C_{18}H_{37}\text{-}C_6H_4\text{-}SO_2\text{-}NH_2$

weitere Umsetzung zu dem erhofften „Chloramid“, die sich bei den niedrigen homologen (V und VI) ganz glatt vollzieht, konnte ich auch

[10]) Chemische Fabrik Pyrgos, Dresden-Radebeul; von der Firma Fahlberg, List & Co. in Magdeburg wird es unter der Bezeichnung „Chloramin T“ und „Miamin“ in den Handel gebracht.

bei vielfach veränderten Versuchsbedingungen nicht erreichen. Vielleicht gelingt sie, wenn man die Natriumverbindung des Sulfamids VIII in wässriger Lösung mit Chlor behandelt. Meine Vorversuche, die ich wegen Mangel an Material nicht weiterführen konnte, scheinen diese Vermutung zu stützen. Eine sehr geringe Substanzmenge, in welcher ich das „Chloramid" vermute, erwies sich jedoch als in Wasser unlöslich. Wenn diese Eigenschaft zutrifft, sinkt die textilchemische Bedeutung derartiger Verbindungen.

Nun war zu erwarten, daß sich Salicylsäure mit Stearoylchlorid unter den Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Reaktion leicht zu der 5-Stearoyl-2-oxy-benzoesäure-1 (IX) um-

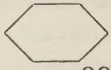
IX. $C_{17}H_{35}.CO-$  $-OH$

$-COOH$

setzen sollte. Diese Annahme trifft auch [11]) zu; die Substanz ähnelt dem Stearoyl-benzol und ist wie dieses farblos und wachsähnlich. Sie löst sich nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern klar und seifenähnlich schäumend in Alkalilauge und Sodalösung. Die Verbindung enthält in ihrem Molekül Substituenten, die mit den auxochromen Gruppen der Farbstoffe (Salicylsäure-azo-farbstoffe) vergleichbar sind. Sie zieht in geringer Menge auf Baumwolle auf.

Die bisherigen Ergebnisse dieser Arbeit lassen erkennen, daß in den Molekülen der Textilhilfsmittel zur Erreichung von Wasserlöslichkeit die Sulfogruppe enthalten sein sollte, sie zeigen auch weiter, daß die direkte Sulfurierung zum mindesten nicht immer leicht gelingt. Es schien mir demzufolge wichtig als Ausgangsmaterial Sulfosäuren zu verwenden und in ihrem Moleküle nachträglich Paraffin- und Fettsäurereste einzuführen [12]). Einen solchen Wunsch konnte die Aluminiumchlorid-Synthese von Friedel-Crafts nicht entsprechen; deswegen alkylierte

[11]) Eine gleichzeitige Veresterung der phenolischen Hydroxylgruppe, wie sie gelegentlich beobachtet wurde (z. B. F. Kunckell und F. Johannsen, B. 30, 1715 [1897]) erfolgt hier nicht. — Die Verbindung unterscheidet sich auffällig durch ihren Schmelzpunkt 119—121° von dem isomeren Stearinsäure-salicylsäure-ester (Schmp 88°) (X), der von H. P. Kaufmann (Ztschr. angew. Chem. 40, 69—79 [1927]) hergestellt ist:

X.  $-COOH$

$-OOC-C_{17}H_{35}$

[12]) Aehnliche Gedanken enthalten neuere Patente der J.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges.; Can. PP. 330011, 330012, 330013 (C. 1935, II. 282).

bzw. acylierte ich Aminosulfosäuren. Um anfangs einfache und übersichtliche Umsetzungen zu bekommen, wählte ich die Sulfanilsäure.

So, wie sich Jodmethyl in der Mehrzahl der Fälle an primäre, sekundäre und tertiäre Amine anlagert, so verhalten sich auch die Halogenide der höheren Kohlenwasserstoffe. Schon F. Fridau[13]) stellte aus Hexadecyl-jodid und Anilin das N-Hexadecyl-anilin (XI) und das N,N-Di-hexadecyl-anilin (XII) her, und P. Griess[14])

XI. CH_3-$(CH_2)_{14}$-CH_2-HN-C_6H_5

XII. $[CH_3$-$(CH_2)_{14}$-$CH_2]_2$N-C_6H_5

zeigte, daß die Alkylierung der Sulfanilsäure relativ leicht gelingt. Aehnliche Ergebnisse kann ich über die Einwirkung von Octadecyl-bromid auf Sulfanilsäure mitteilen. Erhitzt man Sulfanilsäure mit Octadecyl-bromid im molekularen Verhältnis 1:2 in Pyridin, so bildet sich die N,N-Di-octadecyl-sulfanilsäure (XIII).

XIII. $(C_{18}H_{37})_2$N-C_6H_4-SO_3H (p).

Sie zeigt eine deutlich erkennbare Affinität zu Baumwolle; bei Kunstseide und Wolle ist sie geringer.

Zum Vergleich der chemischen Beständigkeit und der textilen Eigenschaften habe ich die fast ähnlich gebaute, aber bisher noch unbekannte N-Stearoyl-sulfanilsäure (XIV) hergestellt[15]):

XIV. CH_3 . $(CH_2)_{16}$-CO . HN-C_6H_4-SO_3H.

Sie wird von Wolle, auch noch von Kunstseide, weniger jedoch von Baumwolle in erkennbaren Mengen aufgenommen.

Die Ergebnisse, die ich bei der Sulfanilsäure feststellen konnte, habe ich auf p-Diamine übertragen, um Moleküle zu erhalten, die Paraffin- bzw. Fettsäurereste in noch größerer Zahl enthalten, als sie bisher bekannt sind. Hierdurch wird nicht nur der wachsartige Charakter der beteffenden Verbindungen erheblich verstärkt, sondern das Molekül wird dadurch beträchtlich verlängert. Die letztere Veränderung sollte sich nach den eingangs erwähnten Erfahrungen als eine Verbessrung der Haftfestigkeit auf celluloseartigen Spinnfasern auswirken. Diese Vermutung wird, wie es die nachfolgenden Tabellen veranschaulichen, bestätigt. Von sol-

[13]) A. 83, 29, 31 [1852].

[14]) B. 12, 2116 [1879].

[15]) Selbst bei einem größeren Ueberschuß an Fettsäurechlorid (2 Mol) gegenüber der Sulfanilsäure (1 Mol) entsteht unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Monoacyl-Verbindung.

chen Kondensationsprodukten war zu erwarten, daß sie infolge ihres wachsartigen Charakters in Wasser unlöslich sein würden, und daß sie — ähnlich wie die „basischen Farbstoffe" — nur als salzsaure, essigsaure oder oxalsaure Salze oder als Chlorzink-Doppelsalze in Wasser löslich und gebrauchsfähig sein könnten. Ueberraschenderweise ergibt die Alkylierung in Pyridin in Wasser sehr gut lösliche, seifenähnlich schäumende Komplexverbindungen. Ihre wässrigen Lösungen sind beständig; sie werden durch Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfatlösung erst bei höchsten Konzentrationen schwach getrübt.

Um klare Kenntnisse zu erlangen, habe ich zuerst p-Phenylendiamin mit Octadecyl-bromid (Molverhältnis 1:6) in Pyridinlösung zur Umsetzung gebracht. Es bildet sich eine zart moosgrün gefärbte Substanz, der folgenden Zusammensetzung (XV):

XV. $[(C_{18}H_{37})_3(Br)N\text{-}C_6H_4\text{-}N(Br)(C_{18}H_{37})_3 + 4\,C_5H_5N + 4\,HBr + 5\,H_2O]$

Da nach meinen Beobachtungen und einer Patentschrift der I. G. Farbenindustrie Akt. Ges. [16]) bei der von mir eingehaltenen Reaktionstemperatur Pyridin an seinem Stickstoffatom alkyliert wird (XVI):

XVI. $[C_5H_5N(Br)(C_{18}H_{37}) + H_2O]$,

so ist die Annahme möglich, daß in der Formel (XV) nicht sämtliche Octadecyl-Reste direkt an das p-Phenylendiamin gebunden sind. Ihr ist demnach noch die Formulierung (XVII):

XVII. $[(C_{18}H_{37}).HN\text{-}C_6H_4\text{-}NH.(C_{18}H_{37}) + 2\,HBr + 4\,C_5H_5N(Br)(C_{18}H_{37}) + 5\,H_2O]$

an die Seite zu stellen. Die Substanz zieht auf tierische und pflanzliche Fasern gut, auf cellulosehaltige besonders festhaftend auf und verleiht Geweben aus diesen Materialien einen weichen, vollen Griff.

Von den bis jetzt erwähnten Substanzen zeigt nur der Abkömmling des p-Phenylen-diamins eine wesentlich größere Affinität für cellulosehaltige Spinnstoffe. In Analogie zu den Benzidinfarbstoffen wählte ich als „Grundkörper" für meine Versuchsreihe das Benzidin; denn von einem solchen Präparat erhoffte ich mir eine Verbesserung der chemischen Beständigkeit, Aufziehfähigkeit und Haftfestigkeit auf Cellulosefasern. Bei der Alkylierung des Benzidins mit Octadecyl-bromid bilden sich zwei verschiedene Substanzen. Die eine erkannte ich als Dioctadecyl-benzidin (XVIII bzw. XIX). Es entsteht in geringer

[16]) E. P. 379396 vom 1./6. 1931 (C. 1932, II. 3808).

Menge, ist unlöslich in Wasser und ist deswegen für textilchemische Zwecke bedeutungslos. Für die Konstitution dieser Verbindung kommen zwei Formeln

XVIII. $C_{18}H_{37}.HN\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH.C_{18}H_{37}$ und

XIX. $(C_{18}H_{37})_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH_2$ in Frage.

Da nach den allgemeinen Erfahrungen ein Stickstoffatom im Benzidin nicht bevorzugt wird, halte ich die symmetrische Formulierung (XVIII) für die wahrscheinlichste.

Das Hauptprodukt der Reaktion ähnelt in seiner Zusammensetzung dem p-Phenylen-diamin-derivat (XV); es hat die allgemeine Zusammensetzung (XX):

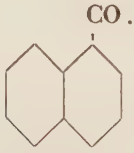
XX. $[(C_{18}H_{37})_3(Br)N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}N(Br)(C_{18}H_{37})_3 + 4\ C_5H_5N + 4\ C_5H_5N + 4\ HBr + 5\ H_2O]$

Ihr ist aus den auf Seite 11 erörterten Gründen noch die Formel (XXI):

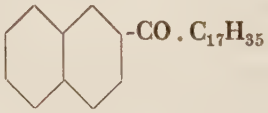
XXI. $[(C_{18}H_{37}).HN\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH.(C_{18}H_{37}) + 2\ HBr + 4\ C_5H_5N\ (Br)(C_{18}H_{37}) + 5\ H_2O]$

an die Seite zu stellen. Die Aehnlichkeit im Aufbau mit der p-Phenylendiamin-abkömmling (XV bzw. XVII) drückt sich nicht nur in der übereinstimmenden Wasserlöslichkeit, sondern auch in der guten Aufziehfähigkeit (vgl. die Tabellen) auf die verschiedenen Faserarten aus.

In den Kreis der orientierenden Versuche habe ich noch das α- und β-Stearoyl-naphtalin (XXII und XXIII) einbezogen:



XXII.



XXIII.

Die erste Substanz hat bereits H. Ryan und Th. Nolan [17]) aus α-Naphtyl-magnesiumbromid und Stearinsäure-amid dargestellt (Schmp. 54°). Demgegenüber gewann ich vermittels der Friedel-Crafts-schen Reaktion aus Naphtalin und Stearinsäure-chlorid das Gemisch von

[17]) Proc. of the Roy. Irish Acad 30 B, 1—5 [1912] (C. 1913, II. 2050).

α- und β-Stearoyl-naphtalin und trennte die beiden Isomeren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig. Sie schmelzen in reinem Zustand bei 52—54,5° und 66—67°. Die Uebereinstimmung des einen Schmelzpunktes mit dem Literaturwert läßt die α-Verbindung (XXII) sofort erkennen, und da bei derselben Reaktion aus Säurechlorid und Naphtalin regelmäßig nur die beiden α- und β-Substitutionsprodukte entstehen, ist demnach jene Verbindung mit dem Schm. 66—67° das β-Stearoyl-naphtalin (XXIII). Das Dinitro-phenylhydrazon (XXIV) des β-Stearoyl-naphtalins ist von roter Farbe (Schmp. 117,5—119°)[18].

XXIV.

Auffällig leicht gelingt die Sulfurierung des Stearoyl-naphtalins (Gegensatz zu Stearoyl-benzol) mit 20 %igem Oleum bei 65—70°. Die Stearoyl-naphtalin-sulfosäure hat als Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmittel technische Bedeutung erlangt[19]. Ich benützte zur Beurteilung der Affinität zu Spinnfasern das Natriumsalz und fand, daß die Säure auf tierische Faser gut aufzieht.

Die Umsetzung mit Stearinsäure-chlorid habe ich noch auf α- und β-Naphtol übertragen. Hier hat die Friedel-Crafts'sche Reaktion nicht die erwarteten Oxy-naphtalinketone geliefert. Mit β-Naphtol entstand nur der β-Naphtol-stearinsäure-ester (XXV). Er erwies sich nicht nur mit dem synthetischen Präparat, das ich aus β-Naphtol und Stearinsäure-chlorid in Pyridinlösung herstellte, vollkommen identisch, sondern lieferte auch bei der alkalischen Verseifung Stearinsäure. In Analogie zu den Umlagerungsversuchen, die H. Lederer[20] an niederen aliphatischen Naphtolestern mit Aluminiumchlorid erfolgreich ausgeführt hat, versuchte ich dieselbe Verschiebung des aliphatischen Restes in den Kern und beobachtete statt dessen seine vollkommene Abspaltung.

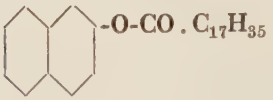
α-Naphtol bildet mit Stearinsäure-chlorid unter denselben Bedingungen wie die β-Verbindung zwei Substanzen mit den Schmelzpunkten 64—66° und 86,5—88°. Die erste von beiden ist ein Gemisch von Stearinsäure-α-naphtolester (XXVI) mit jener vom Schmelz-

[18]) Das α-Stearoyl-naphtalin kondensiert sich nicht mit Phenylhydrazin.[17])

[19]) Das F. P. 693699 vom 11./4. 1929 (C. 1931, I. 1018) enthält Angaben über die Herstellung von Stearoyl-naphtalin und seiner Sulfosäure.

[20]) Journ. prakt. Chem. [2] 135, 49—56 [1932].

punkt 86,5—88°, welche dieselbe Bruttoformel besitzt, aber in ihrer Konstitution nicht geklärt ist. 2.4-Di-nitro-phenylhydrazin und wäßrig-alkoholische Kalilauge ließen die Verbindung vom Schmelzpunkt 86.5—88° auch bei mehrstündiger Einwirkung in der Hitze unverändert. Den noch unbekannten Stearoyl-α-naphtolester (XXVI) stellte ich aus α-Naphtol und Stearoyl-chlorid in Pyridin-Lösung her (farblos, Schmp. 67.5—69°).



XXV.

XXVI.

Beschreibung der Versuche.

n-Octadecyl-bromid, $CH_3 . (CH_2)_{17} . Br.$[3][4][5])

Man leitet durch geschmolzenen Octadecyl-alkohol bei 100° 8 bis 10 Stunden lang gut getrockneten Bromwasserstoff. Dann wird die rotbraune Flüssigkeit im Vakuum von Brom, Bromwasserstoff und Wasser befreit und unter vermindertem Druck destilliert. Nach viermaliger Destillation ist das „Bromid" farblos, es hat den Sdp. 214-216°/12 mm.

0.3628 g Sbst.: 0.2030 g AgBr.

$C_{18}H_{37}Br$ (333.21) Ber. Br 23.98. Gef. Br 23.81.

Stearoyl-benzol (I)[6])

a) Mit Schwefelkohlenstoff als indifferentes Lösungsmittel. Zu der Lösung von 24 g trockenem Benzol und 91 g Stearinsäurechlorid (Molverhältnis 1 : 1) in 250 g trockenem Schwefelkohlenstoff gibt man im Verlauf einer Stunde 40 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dann wird sie 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen in kaltes Wasser eingegossen. Um Reste von Schwefelkohlenstoff und Aluminiumchlorid zu entfernen, wird die amorphe Abschei-

dung nochmals mit heißem Wasser gewaschen, dann auf Ton abgepreßt und zuletzt im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Nach einmaliger Kristallisation aus Methylalkohol erhält man 67 g einer fast farblosen Substanz vom Schmp. 62-64°. Nach insgesamt dreimaliger Kristallisation aus Methylalkohol ist das Stearoyl-benzol analysenrein; es kristallisiert in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 64-65°.

0.1224 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0,1294 g H_2O.
$C_{24}H_{40}O$ (344.31) Ber. C 83.64, H 11.71.
Gef. C 83.58, H 11.83.

b) Mit überschüssigem Benzol als Lösungsmittel. 30 g Stearoylchlorid werden in ähnlicher Weise wie bei der ersten Darstellung mit 120 g getrocknetem Benzol (Molverhältnis 1:15) und 14 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zur Umsetzung gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wird in kaltes Wasser eingegossen und dann durch Erwärmen der Flüssigkeit das zart gelbe Rohprodukt vom Benzol befreit. Auf Ton abgepreßt sind es 32 g und nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol 25 g silbern glänzende Blättchen (Schmp. 61—64°). Die analysenreine Substanz war insgesamt viermal aus Methanol umgelöst worden: Schmp. 62—64°.

36.49 mg Sbst.: 111.59 mg CO_2, 38.73 mg H_2O.
Gef. C 83.40, H 11.87.

c) Aus einem Ansatz von 91 g Stearinsäure-chlorid, 8 g trockenem Benzol (Molverhältnis 3:1), 40 Aluminiumchlorid und 250 g trokkenem Nitrobenzol als Lösungsmittel, der in bekannter Weise aufarbeitet wurde, ergaben sich beim ersten Umlösen aus Methylalkohol (unlöslich bleibt in reichlicher Menge eine dunkelbraune Substanz) 22 g Rohkörper. Nach fünfmaliger Kristallisation erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 64—65°, die sich durch Analyse als Monostearoyl- benzol erwiesen.

0.1245 g Sbst.: 0.3807 g CO_2, 0.1324 g H_2O.[21])
Gef. C 83.39, H 11.90.

d) Ein anderer Ansatz, bestehend aus 91 g Stearinsäure-chlorid, 8 g trockenem Benzol (Molverhältnis 3:1), 40 g Aluminiumchlorid und 250 g trockenem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurde in derselben bekannten Weise zur Umsetzung gebracht und

[21]) Zum Vergleich seien angeführt:
$C_6H_4(CO \cdot C_{17}H_{35})_2 = C_{42}H_{74}O_2$ (610.58).
Ber. C 82.54, H 12.21.
$C_6H_3(CO \cdot C_{17}H_{35})_3 = C_{60}H_{108}O_3$ (876.84).
Ber. C 82.11, H 12.38.

aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde wiederholt mit heißem Methylalkohol ausgezogen (brauner Rückstand) und die ausfallende Substanz noch zweimal daraus umgelöst: 19 g, weiße Blättchen, Schmp. 63—65°. Nach fünfmaliger Kristallisation (Schmp. 64—65°) wurde die Verbindung analysiert; sie erwies sich als Mono-stearoyl-benzol.

0.0967 g Sbst.: 0.2972 g CO_2, 0.1046 g H_2O. — 0.1636 g Subst.: 0.5038 g CO_2, 0.1769 g H_2O.

Gef. C 83.82, 83.99, H. 12.10, 12.10 [21]).

Der beim Ausziehen mit heißem Methylalkohol hinterbleibende braune Rückstand wurde einmal aus Eisessig und einmal aus Aceton umkristallisiert. Das so erhaltene, zart gelb gefärbte Pulver erwies sich nach dem Schmp. 69—71°, Misch-Schmp. mit reiner Stearinsäure 67—69° und Elementaranalyse als Stearinsäure.

0.0997 g Sbst.: 0.2773 g CO_2, 0.1158 g H_2O.

$C_{17}H_{35}.COOH = C_{18}H_{36}O_2$ (284.28) Ber. C 75.98, H 12.76
Gef. C 75.85, H 12.99.

Octadecyl-benzol (II)[8][9]) und octadecyl-benzol-sulfosaures Natrium (III)[8][9]).

Bei Raumtemperatur wurde zu der Lösung von 50 g n-Octa-decylbromid in 100 g trockenem Benzol 3 g wasserfreies Aluminiumchlorid gefügt. Dann blieb die Flüssigkeit ohne zu erwärmen 30 Stdn. stehen, 4 Stdn. wurde sie auf 50° erhalten, dann nochmals 14 Stdn. bei Raumtemperatur belassen und schließlich im Wasser eingetragen. Die Benzol-Wasser-Suspension wird ausgeäthert, die ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet, dann auf dem Wasserbad Aether und Benzol verdampft und die flüssige Rückstand — ein zart gelbes Oel — der Vakuumdestillation unterworfen. Die Fraktion mit dem Siedebereich 225—250°/14 mm [22]), 35 g rohes Octadecyl-Benzol, werden für die Sulfurierung benützt.

10 g rohes Octadecyl-benzol läßt man bei 0° innerhalb 30 Min. in 25 g rauchende Schwefelsäure mit 15 % Anhydrid eintropfen. Die Flüssigkeit bleibt zunächst 30 Min. bei Raumtemperatur stehen; in weiteren 30 Min. wird sie auf 45—50° erwärmt, dann erkalten gelassen und in Eiswasser gegossen. Die ausgeschiedene Sulfosäure wird in Aether aufgenommen und diese Lösung in gesättigte Kochsalzlösung eingerührt.

[22]) „Literaturwert für **Octadecyl-benzol**: 249°/15 mm[8])".

Das Natriumsalz der Octadecyl-benzol-sulfosäure (III) scheidet sich alsbald aus. Es wird abgetrennt, auf dem Filter mit Aether gewaschen und aus wäßrigem Alkohol (1:2) umkristallisiert: weiße, glänzende Blättchen.

24.79 mg Sbst.: 60.63 mg CO_2, 20.79 mg H_2O — 22.69 mg Sbst.: 55.50 mg CO_2, 19.00 mg H_2O.

$C_{24}H_{41}O_3SNa$ (432.4) Ber. C 66.61, H 9.56.
Gef. C 66.70, H 9.38,
66.71 9.37.

Das Natriumsalz ist in heißem Wasser und wäßrigem Alkohol gut löslich. Es wird aus der wäßrigen Lösung durch hartes Wasser, insbesondere Magnesium- und Calciumionen flockig gefällt, während die Abscheidungen, die durch Natriumsulfat und Soda entstehen, sich beim Erwärmen lösen.

Octadecyl-benzol-sulfosäure-amid (VIII).

Gleiche Gewichtsmengen trockenes Natriumsalz der Octadecyl-benzol-sulfosäure (III) und Phosphorpentachlorid werden innig verrieben. Der gebildete Brei bleibt 2 Stdn. unter Luftabschluß stehen. Man erwärmt ihn bis er dünnflüssig wird und trägt ihn unter Rühren in überschüssiges Ammoniak ein. Nach 2—3 Stdn. ist die Umsetzung in das Säureamid vollständig. Man filtriert die Substanz ab, wäscht sie mit Wasser, streicht sie auf Ton (11.3 g) und kristallisiert sie zweimal aus absolutem Alkohol und dreimal aus Ligroin (Sdp. 75—95°) um (Schmp. 99—100°).

28.77 mg Sbst.: 74.20 mg CO_2, 27.18 mg H_2O. — 0.2676 g Sbst.: 8.30 ccm N (26°, 740 mm).

$C_{24}H_{43}O_2NS$ (409.40) Ber. C 70.35, H 10.59, N 3.42.
Gef. C 70.34, H 10.57, N 3.45.

Das „Sulfamid" löst sich in Benzol, absolutem Alkohol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, besser in Chloroform und Pyridin.

Die verschiedenartigsten Versuche den Wasserstoff der Amidogruppe des „Sulfamids" (VIII) gegen Chlor auszutauschen, sind fehlgeschlagen. Es wurde auch nach dreiviertelstündiger Einwirkung von Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Phosphortrichlorid bei 50° und von Hypochlorit oder Chlor (in Wasser oder indifferenten Lösungsmitteln suspendiert; 45 Min.) nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum entweder das unveränderte Ausgangsmaterial oder halogenfreie Reaktionsprodukte erhalten. Möglicherweise läßt sich meine Absicht in der

folgenden Weise erreichen: Man gibt zu der absol.-alkohol. Lösung des „Sulfamids" alkoholisches Natrium-äthylat, saugt den weißen Niederschlag (vermutlich das Natriumsalz des Sulfamids; Schmp. über 240°; hinterläßt einen farblosen Glührückstand, der mit Wasser befeuchtet, alkalisch reagiert ab, verteilt ihn in Wasser und leitet in die Suspension Chlor (40 Min.). Man saugt das Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit viel Wasser und Alkohol. Ein Teil der Substanz schmilzt bei 45—52°, der Rest bei 110—120°. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden.

5-Stearoyl-2-oxy-benzoesäure-1 (IX)[11]).

Man löst in 310 g trockenem Nitrobenzol 68 g techn. Stearoylchlorid [23]), versetzt mit 32 g Salicylsäure und bringt die jetzt entstandene Suspension durch langsames Zufügen (45 Min.) von 60 g fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid wieder in Lösung. Schon bei Raumtemperatur entwickelt sich reichlich, aber nicht stürmisch Chlorwasserstoff. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stdn. stehen, dann wird sie noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Man fällt den Rohkörper durch Zusatz von Wasser (anfangs vorsichtig!) und kristallisiert ihn erstmals aus Eisessig [24]), dann noch dreimal aus Methanol um: Schmp. 117—119°, farbloses feinkörniges Pulver.

0.1307 g Sbst.: 0.3544 g CO_2, 0.1146 g H_2O. — 0.1433 g Sbst.: 0.3876 g CO_2, 0.1285 g H_2O.

$C_{17}H_{35}.CO\text{-}C_6H_3(OH)COOH = C_{25}H_{40}O_4$ (404.31).

Ber. C 74.20, H 9.97.

Gef. C 73.95, 73.76, H 9.81, 10.03.

Die 5-Stearoyl-2-oxy-benzoesäure-1 ist unlöslich in Wasser, sie löst sich nicht nur in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sondern auch in heißer verdünnter Sodalösung und Natronlauge. Beim Erkalten der alkalischen Lösung (2 g „Säure" in 30 ccm 2,5 %iger NaOH) kristallisiert das Natriumsalz. Nach zweimaliger Kristallisation aus Aethylalkohol erhält man es analysenrein (0.8 g; Zers.-Pkt. bei etwa 240°).

0.4244 g Sbst.: 0.0702 g Na_2SO_4.

$C_{25}H_{39}O_4Na$ (426.30) Ber. Na 5.39 Gef. Na 5.36.

[23]) Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel bilden sich unerwünschte Nebenprodukte.

[24]) Evtl. wird aus dem Filtrat nicht ausgeschiedene Substanz mit Wasser gefällt.

Die soda-alkalische, schäumende und klare Lösung wird durch Natriumsulfat leicht getrübt; hartes Wasser, Magnesium- und Calciumsulfatlösungen fällen die Substanz flockig aus.

N,N-Di-octadecyl-sulfanilsäure (XIII).

10.4 g wasserfreie Sulfanilsäure, 40 g n-Octadecyl-bromid (Molverhältnis 1:2) und 40 g trockenes Pyridin werden am Steigrohr 9 Stdn. auf 150° erhitzt. Die noch warme, klare, gelbe Lösung wird im Vakuum vom Ueberschuß des Pyridins befreit und zunächst aus 50 %igem wäßrigem Methylalkohol umkristallisiert (Ausbeute 30 g). Die analysierte Substanz war noch dreimal aus Methylalkohol umgelöst worden. Sie ist eine fast farblose, pulvrige Substanz (aus Benzol Blättchen), die zwischen 150 und 160° schmilzt.

0.1064 g Sbst.: 0.2903 g CO_2, 0.1144 g H_2O. — 0.2287 g Sbst.: 5.5 ccm N (20°, 729 mm). — 0.2604 g Sbst.: 0.0795 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{79}O_3NS$ (677.7) Ber. C 74.37, H 11.75, N 2.07, S 4.73.
Gef. C 74.41, H 12.03, N 2.69, S 4.19.

Die N,N-Di-octadecyl-sulfanilsäure ist in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol gut löslich; mit siedendem Wasser bildet sie eine milchig trübe Lösung, aus der sich auf Zusatz von Sodalösung ein weißer Bodenkörper abscheidet.

N-Mono-stearoyl-sulfanilsäure (XIV).[15])

14 wasserfreie Sulfanilsäure und 24.3 g Stearinsäure-chlorid (Molverhältnis 1:1) werden mit 55 g trockenem Pyridin 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das im Vakuum vom überschüssigen Pyridin befreite Reaktionsprodukt wird dreimal aus einem Gemisch von 500 ccm Aceton mit 15 ccm Wasser und darnach noch einmal aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 18 g eines schwach gelbbraun gefärbten, feinkörnigen Pulvers, das ungefähr bei 80° zu sintern beginnt, jedoch bei höherem Erhitzen nicht schmilzt[25]).

21.02 mg Sbst.: 50.19 mg CO_2, 17.12 mg H_2O.

$C_{24}H_{41}O_4NS$ (439.40) Ber. C 65.54, H 9.40.
Gef. C 65.12, H 9.11.

[25]) Ein Ansatz von 8.7 g Sulfanilsäure und 30.3 g Stearinsäure-chlorid (Molverhältnis 1:2), der sonst in gleicher Weise aufgearbeitet wurde, ergab nur Mono-stearoyl-sulfanilsäure. Gef. C 65.78, H 9.69 (aus Aceton).

Die Stearoyl-sulfanilsäure ist in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig gut löslich. Aus ihrer wäßrigen Lösung wird die Substanz durch hartes Wasser, insbesondere durch Soda-, Gips- und in der Kälte auch schon durch Natriumsulfatlösung gefällt.

Einwirkung von n-Octadecyl-bromid auf Pyridin (XVI).[16])

Im Einschluß-Rohr werden 1.6 g Pyridin und 6.6 g n-Octadecyl-bromid 14 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Der Rohrinhalt wird viermal aus Essigester umgelöst und die Substanz vor der Analyse im Vakuum getrocknet. Das Octadecyl-pyridinium-bromid ist farb- und geruchlos; es beginnt bei 70° zu sintern und schmilzt unter Schäumen bei 145—150°. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und von Wasser wird es in der Wärme gut aufgenommen.

0.1448 g Sbst.: 0.3430 g CO_2, 0.1383 g H_2O. — 0.2465 g Sbst.: 7.4 ccm N (17°, 737 mm). — 0.2720 g Sbst.: 0.1177 g AgBr.

$[C_5H_5N(Br)(C_{18}H_{37}) + H_2O] = C_{23}H_{44}ONBr$ (430.27).

Ber. C 64.15, H 10.31, N 3.26, Br 18.58.
Gef. C 64.60, H 10.69, N 3.43, Br 18.41.

Ein Teil dieser analysierten Substanz wurde aus Wasser umgelöst (schlecht ausgebildete, silbern schillernde Blättchen) und noch viermal aus Essigester umkristallisiert: farbloses Pulver, das bei 80° zu sintern beginnt und bei 160° restlos unter Schäumen schmilzt.

38.83 mg Sbst.: 91.29 mg CO_2, 35.85 mg H_2O.

Gef. C 64.12, H 10.33.

Einwirkung von n-Octadecyl-bromid auf p-Phenylen-diamin in Gegenwart von Pyridin (XV bzw. XVII).

4.3 g wasserfreies p-Phenylen-diamin, 80 g n-Octadecyl-bromid (Molverhältnis 1:6) und 40 g trockenes Pyridin werden 15 Stdn. am Steigrohr auf 150° erhitzt. Dann wird das überschüssige Pyridin in bekannter Weise im Vakuum entfernt, der Rückstand — eine dunkelrotbraun gefärbte, spröde Masse — wird in 800 ccm Aceton unter Zusatz von 80 ccm Wasser in Lösung gebracht[26]), die Flüssigkeit 20 Minuten

[26]) Bei Parallelversuchen bildete sich zuweilen eine in dem wässrigen Aceton unlösliche Substanz von noch zweifelhafter Konstitution und schwach violettroter Farbe mit dem Schmp. 97—99° (dreimal aus Aethylalkohol umgelöst), die beim trockenen Erhitzen kein Pyridin, sondern sehr wenig Ammoniak abgibt.
Gef. C 73.33, H 11.49, N 4.08, Br 10.91.
Vielleicht entspricht sie der folgenden Formel:
$C_6H_4(NH.C_{18}H_{37})_2 + HBr = C_{42}H_{81}N_2Br$ (693.6)
Ber. C 72.67, H 11.77, N 4.04, Br 11.52.

im Sieden erhalten und heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Stehen in der Kälte ein braungelbes Pulver aus (83 g). Nach zehnmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhält man ein kristallines Produkt von zart moosgrüner Farbe, das ungefähr bei 70° zu sintern beginnt und sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen, allmählich dunkel färbt.

0.1163 g Sbst.: 0.2739 g CO_2, 0.1082 g H_2O. — 0.1183 g Sbst.: 0.2775 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.1191 g Sbst.: 0.2819 g CO_2, 0.1132 g H_2O. — 0.2573 g Sbst.: 7.85 ccm N (26°, 737 mm). — 0.2837 g Sbst.: 0.1262 g AgBr. — 0.2470 g Sbst.: 0.1086 g AgBr.

$[(C_{18}H_{37})_3(Br)N\text{-}C_6H_4\text{-}N(Br)(C_{18}H_{37})_3 + 4\,C_5H_5N + 4\,HBr + 5\,H_2O]$ [27])
$= C_{134}H_{260}O_5N_6Br_6$ (2513.6).

Ber. C 63.97, H 10.42, N 3.34, Br 19.08. — Gef. C 64.23, 63.98, 64.55, H 10.41, 10.72, 10.63, N 3.38, Br 18.93, 18.71.

Die Substanz löst sich sehr gut in Chloroform, gut in heißem Aceton, Benzol und Wasser. Ihre wäßrige Lösung bleibt auf Zusatz von Soda-, Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfatlösung klar. Beim trockenen Erhitzen des Präparates — nicht jedoch beim Erwärmen mit 50 %iger Kalilauge — läßt sich das gebundene Pyridin deutlich am Geruch erkennen.

Einwirkung von n-Octadecyl-bromid auf Benzidin in Gegenwart von Pyridin (XVIII bzw. XIX) und (XX bzw. XXI).

7.4 g wasserfreies Benzidin werden mit 80 g n-Octadecyl-bromid (Molverhältnis 1:6) und 90 g trockenem Pyridin 14 Stdn. am Steigrohr auf 150° erhitzt. Das im Vakuum von überschüssigem Pyridin befreite Reaktionsprodukt bildet eine dunkel gelbbraun gefärbte Masse (115 g). Zur Trennung der zwei in ihm enthaltenen Substanzen wird es 10 Minuten mit dem Gemisch von 1,2 Lt. Aceton und 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit noch warm von Ungelöstem abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein gelbes, körniges Pulver ab. Nach fünfmaligem Umlösen aus Aceton sind es 58 g. 8 g hiervon werden einmal aus 250—300 ccm Wasser und dann noch zweimal aus der gleichen Menge Wasser unter Zusatz von je 50 ccm Aceton umkristallisiert:

[27]) Die Analysenzahlen lassen es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß diese Verbindung in ihrem Komplex noch ein Molekül Benzol enthält:
$[(C_{18}H_{37})_3\,(Br)\,N\text{-}C_6H_4\text{-}N\,(Br)\,(C_{18}H_{37})_3 + 4\,C_5H_5N + 4\,HBr + 5\,H_2O + C_6H_6]$
$= C_{140}H_{266}O_5N_6Br_6$ (2591.6)
Ber. C 64.82, H 10.34, N 3.24, Br 18.50.

4,5 g weiße glänzende Blättchen, die bei ungefähr 72° zu sintern beginnen und bei 78°, ohne zu schmelzen, eine klare, durchsichtige Masse bilden.

0.1029 g Sbst.: 0.2447 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 34.75 mg Sbst.: 82.62 mg CO_2, 32.29 H_2O. — 0.2502 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 726 mm). — 0.3279 g Sbst.: 0.1418 g AgBr. — 0.2931 g Sbst.: 0.1272 AgBr.

$[(C_{18}H_{37})_3(Br)N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}N(Br)(C_{18}H_{37})_3 +$
$4\ C_5H_5N + 4\ 4\ HBr + 5\ H_2O] = C_{140}H_{264}O_5N_6Br_6$ (2589.6).

Ber. C 64.88, H 10.27, N 3.25, Br 18.52.
Gef. C 64.85, 64.84, H 10.52, 10.40, N 3.29, Br 18.40, 18.47.

Das Produkt ist in Aceton, Alkohol, Benzol und Wasser in der Wärme, in Chloroform bereits bei Raumtemperatur gut löslich. Die wäßrige Lösung wird durch die Härtebildner des Wassers erst in höherer Konzentration gefällt. Beim trocknen Erhitzen läßt sich das gebundene Pyridin am Geruch nachweisen.

Der in verdünntem Aceton unlösliche Rückstand des Rohkörpers wird mit dem Gemisch von 60 ccm Aceton und 5 ccm Wasser ausgekocht, heiß filtriert und auf Ton getrocknet: 7.8 g rohes Di-octadecyl-benzidin (XVIII bzw. XIX) vom Schmp. 106—110°. Nach achtmaligem Umkristallisieren aus Benzol ist das Produkt analysenrein und halogenfrei. Es ist ein zart gelbbraungefärbtes, körniges Pulver vom Schmp. 111—113°.

33.96 mg Sbst.: 104.03 mg CO_2, 37.52 mg H_2O. — 7.481 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{18}H_{37}\,.\,HN\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4\text{-}NH\,.\,C_{18}H_{37} = C_{48}H_{84}N_2$ (688.68).

Ber. C 83.64, H 12.29, N 4.07.
Gef. C 83.54, H 12.36, N 4.32.

Di-octadecyl-benzidin löst sich in Benzol, Chloroform und Ligroin beim Erwärmen; in siedendem Wasser ist es unlöslich.

α- und β-Mono-stearoyl-naphtalin (XXII und XXIII).[17)19)]

15 g Stearinsäure-chlorid und 6.4 g Naphtalin (Molverhältnis 1:1) werden in 100 g trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und im Verlauf von 15 Minuten 7 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugefügt. Nach kurzer Zeit entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff. Die weitere Aufarbeitung dieses Ansatzes wird wie beim Stearyl-benzol vorgenommen. Aus 18 g rotbraun gefärbtem Rohprodukt werden nach vier-

maligem Umkristallisieren aus Methanol 9 g einer weißen, pulverförmigen Masse erhalten (Schmp. 50—62°). Zur Trennung der beiden Isomeren löst man die Substanz in 250 ccm Eisessig, läßt 2—3 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, saugt die abgeschiedene Substanz ab und trocknet sie im Vakuum über Aetzkali: 5 g β-Stearoyl-naphtalin (XXIII) vom Schmp. 66—67°.

24.70 mg Sbst.: 77.22 mg CO_2, 23.57 mg H_2O. — 27.62 mg Sbst.: 86.26 mg CO_2, 26.67 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O$ (394.33) Ber. C 85.21, H 10.73.
Gef. C 85.26, 85.18, H 10.68, 10.80.

Das β-Mono-stearoyl-naphtalin wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut, von Wasser nicht aufgenommen.

Aus der Eisessiglösung wird, nachdem das β-Stearoyl-naphtalin abgetrennt worden ist, die isomere α-Verbindung isoliert, indem man die Flüssigkeit 12 Stdn. kühl (5—10°) stehen läßt. Der Niederschlag des α-Stearoyl-naphtalins (XXII) 1,2 g, dessen Menge sich durch Zugabe von Wasser vermehrt, schmilzt nach einmaliger Kristallisation aus Eisessig bei 51—54° und nach fünfmaliger bei 52—54.5°.

22.10 mg Sbst.: 69.30 mg CO_2, 21.60 mg H_2O. — 18.30 mg Sbst.: 57.16 mg CO_2, 18.34 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O$ (394.33) Ber. C 85.21, H 10.73.
Gef. C 85.52, 85.19, H 10.94, 11.21.

Dinitro-phenylhydrazon des β-Mono-stearoyl-naphtalins (XXIV).

1.3 g des „β-Ketons" (XXIII) werden in 35 ccm Aethylalkohol mit der Lösung von 0.8 g Dinitro-phenylhydrazin in 25 ccm konz. Salzsäure und 40 ccm Alkohol — ungeachtet einer roten Füllung — $2^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Um eine Abscheidung freien Dinitro-phenylhydrazins zu verhindern, werden der Flüssigkeit während des Erhitzens noch 20 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Das ausgeschiedene Dinitro-phenylhydrazon wird aus der noch heißen Suspension abfiltriert, auf dem Filter mit Wasser gewaschen, dreimal aus Eisessig und einmal aus Petroläther (Sdp. 75—95°) umkristallisiert: rote, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 117.5—119°.

0.1064 g Sbst.: 14,8 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{34}H_{46}O_4N_4$ (574.39) Ber. N 9.76. Gef. N 9.97.

Das Dinitro-phenylhydrazon löst sich gut in Benzol, Essigester, Eisessig und Petroläther, in Chloroform schon bei Zimmertemperatur.

Mono-sulfosaures Natrium des Mono-stearoyl-naphatalins (XXIV).[19]

10 g gepulvertes Mono-stearoyl-naphtalin werden bei —5—0° innerhalb 4—5 Minuten in 20 g rauchende Schwefelsäure mit 20 % Anhydrid eingerührt. Das Sulfurierungsgemisch bleibt 20 Minuten bei Raumtemperatur stehen, und wird noch eine Stunde auf 65—70° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man es auf Eiswasser und nimmt die ausgeschiedene Sulfosäure in Aether auf. Aus der Flüssigkeit wird das „Natriumsalz" mit konz. Kochsalzlösung gefällt, abgetrennt und mit verdünnter Kochsalzlösung auf dem Filter gewaschen. Das abgepreßte Rohprodukt wird zweimal mit Aether und zweimal mit Wasser von Raumtemperatur gewaschen und dann getrocknet: 8.3 g eines weißen Pulvers. Beim Kristallisieren aus wäßrigem Aethylalkohol (1:2) erhält man weiße glänzende Blättchen, diese werden im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

30.10 mg Sbst.: 74.26 mg CO_2, 22.38 mg H_2O. — 0.2513 g Sbst.: 0.1195 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6(SO_3Na)(CO \cdot C_{17}H_{35}) = C_{28}H_{41}O_4SNa$ (496.38).

Ber. C 67.69, H 8.32, S 6.46.
Gef. C 67.28, H 8.32, S 6.53.

Das Natriumsalz löst sich gut in heißem Wasser und wäßrigem Alkohol, weniger gut in Alkohol. Aus der wäßrigen klaren, schäumenden Lösung wird durch Natrium-ionen in der Kälte, durch Magnesium- und Calcium-ionen schon in der Hitze die Substanz flockig abgeschieden.

Stearinsäure-β-naphtolester (XXV).

a) 7.2 g β-Naphtol und 15 g Stearinsäure-chlorid (Molverhältnis 1:1) werden — in trockenem Schwefelkohlenstoff suspendiert — unter den üblichen Bedingungen der Friedel-Crafts'schen Synthese zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmasse wird, wie es beim Stearoyl-benzol beschrieben wurde, aufgearbeitet und ergibt 21 g eines gelbbraun gefärbten Rohproduktes. Nach sechsmaligem Umlösen aus Methylalkohol besitzt die Substanz den konstanten Schmp. 72—74°: 12 g eines elfenbeinweißen Pulvers.

28.44 mg Sbst.: 85.44 mg CO_2, 26.25 mg H_2O.

$C_{28}H_{42}O_2$ (410.33) Ber. C 81.89, H 10.32.
Gef. C 81.93, H 10.33.

Der „Ester" (XXV) löst sich gut in Alkohol, Eisessig und Aceton, spielend leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, in Wasser ist er unlöslich.

b) 1.0 g β-Naphtol, 1.5 g Stearinsäure-chlorid (Molverhältnis 1.4:1) und 7.5 ccm Pyridin werden 45 Minuten auf 70—80° erwärmt. Bei starkem Abkühlen scheidet sich der Ester (XXV) aus der Flüssigkeit ab. Es sind 0.8 g, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin konstant bei 73—75° schmelzen (weiße glänzende Blättchen) und im Gemisch mit der nach a) erhaltenen Substanz denselben Schmelzpunkt besitzen.

Verseifung des Stearinsäure-β-naphtolesters (XXV.)

2 g „Ester" (XXV) werden in 100 ccm heißem Aethylalkohol gelöst und mit 30 ccm 25 %iger Kalilauge $4^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden auf Ton getrocknet: 1,2 g. Sie werden in heißem Methanol gelöst und in kalte verdünnte Salzsäure (2 n) eingerührt. Sie erweisen sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt (68.5—70.5°) als Stearinsäure.

28.15 mg Sbst.: 78.44 mg CO_2, 31.23 mg H_2O.

$C_{18}H_{36}O_2$ (284.28) Ber. C 75.98, H 12.76
Gef. C 76.00, H 12.41.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Stearinsäure-β-naphtolester (XXV) in Nitrobenzol (Fries'sche Verschiebung)[20]).

6 g „Ester" (XXV)[28]) werden in 100 g trockenem Nitrobenzol suspendiert und mit 3.0 g wasserfreiem feingepulvertem Aluminiumchlorid (Molverhältnis 1:1.5) in Lösung gebracht. Die tief braun gefärbte Flüssigkeit bleibt 18 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wird dann 2 Stdn. auf dem Wasserbad schwach erwärmt und nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure eingegossen. Die ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert, auf Ton abgepreßt (2.9 g) und noch viermal aus Alkohol umgelöst. Sie ist dann zart rosa gefärbt, schmilzt für sich und mit Stearinsäure gemischt zwischen 68 und 70°.

0.1151 g Sbst.: 0.3214 g CO_2, 0.1364 g H_2O.

$C_{18}H_{36}O_2$ (284.28) Ber. C 75.98, H 12.76
Gef. C 76.16, H 13.26.

Einwirkung von Stearinsäure-chlorid auf α-Naphtol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

22 g α-Naphtol und 30 g Stearinsäure-chlorid (Molverhältnis 1.5:1) werden in 100 g wasserfreiem Schwefelkohlenstoff mit 14 g wasser-

[28]) Für diesen Versuch wurde der nach a) erhaltene Ester benützt.

freiem Aluminiumchlorid in bekannter Weise zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Aus dem gelbbraunen Rohprodukt (50 g) ließ sich bei einmaligen Aufkochen mit ca 300 ccm Methanol aus dem heißen Filtrat durch Abkühlen mit Eis eine fast farblose Substanz isolieren. Sie schmilzt nach viermaliger Kristallisation aus Methylalkohol bei 64—66° (8.7 g) und besteht aus einem Gemisch [29]) von Stearinsäure-α-naphtolester(XXVI) mit einer noch unbekannten Substanz derselben Bruttoformel:

20.72 mg Sbst.: 62.23 mg CO_2, 18.47 mg H_2O.
$C_{28}H_{42}O_2$ (410.33) Ber. C 81.89, H 10.32.
Gef. C 81.91, H 9.97.

Der obige Rückstand des Rohkörpers wurde nun zweimal aus sehr viel Methanol (7.4 g) und zweimal aus Aceton umgelöst: zart grüngefärbte, glänzende Schuppen vom Schmp. 86.5—88°.

0.10355 g Sbst.: 0.3120 g CO_2, 0.0987 g H_2O.
$C_{28}H_{42}O_2$ (410.33) Ber. C 81.89, H 10.32.
Gef. C 82.17, H 10.66.

Beide Substanzen sind in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser kaum löslich.

Stearinsäure-α-naphtolester (XXVI).

2.0 g α-Naphtol und 3.0 g Stearinsäurechlorid (Molverhältnis 1.4:1) werden mit 20 g trockenem Pyridin 3 Stdn. auf 60° erwärmt. Der in der Kälte ausgeschiedene „Ester" (XXVI) wird abgesaugt (1.9 g) und viermal aus Methanol umkristallisiert: weißes Pulver vom Schmp. 67.5—69°.

19.02 mg Sbst.: 57.29 mg CO_2, 17.77 mg H_2O.
$C_{28}H_{42}O_2$ (410.33) Ber. C 81.89, H 10.32.
Gef. C 82.15, H 10.45.

Vergleichende Aufziehversuche mit neuen Textilhilfsmitteln.

Es werden stets genau 0.50 g der betreffenden Substanz mit wenig heißem Wasser angeteigt, mit weiterem Wasser in Lösung gebracht und zu 200 ccm aufgefüllt. Ueber die Beschaffenheit der Lösung vgl. die Tabelle. Den Flotten für Baumwolle werden immer 5 % wasserfreies Na-

[29]) 1.5 g davon wurden mit der Mischung von 20 ccm Alkohol und 40 ccm 10%iger Kalilauge 6½ Stdn. zum Sieden erhitzt und der kristalline Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, getrocknet und mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung hinterließ nach dem Eindunsten die unveränderte Verbindung mit dem Schmp. 86.5—88° (aus Aceton). Der in Aether unlösliche Anteil war in Wasser unter Schäumen löslich und erwies sich durch die Analyse als stearinsaures Kalium.
Ber. C 67.00, H 10.94. — Gef. C 67.29, H 11.15.

triumcarbonat — bezogen auf das Fasergewicht — in Lösung zugegeben. Dann wird mit den trockenen Baumwollsträngchen bei 70—80° in das Bad eingegangen. Im Verlauf von 30 Minuten wird die Temperatur des Bades auf 80—90° gesteigert und nach Ablauf dieser Zeit 10 % wasserfreies Natriumsulfat — gleichfalls auf das Fasergewicht berechnet — in Lösung zugegeben. In noch weiteren 15 Min. wird die Badtemperatur auf ungefähr 90° belassen. Die Fasern verbleiben im Bade insgesamt 45 Min. Nach dieser Zeit war in sämtlichen Bädern keinerlei Abscheidung von Fasern sichtbar. Die Flüssigkeit wurde jeweils durch Auspressen mit der Hand entfernt. Gespült wurde immer dreimal mit je 200 ccm kaltem Wasser. Alle Wägungen wurden mit lufttrockenem und luftfeuchten, gewichtskonstanten Fasern vorgenommen, die ohne Hilfe von Wärme, Vakuum und dergleichen trockneten.

Die Wollsträngchen wurden in übereinstimmender Weise wie Baumwolle behandelt. Bei den Flotten fiel der Sodazusatz weg; nach 15 Min. wurde in das Bad 2.5 % Schwefelsäure und nach insgesamt 30 Min. 10 % wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Die Gesamtdauer der Behandlung war auch hier 45 Min.

Kunstseide wurde als Gewebe verwendet. Die Behandlung geschah genau wie bei der Baumwolle, bei Proben mit 10 g Gewicht mit den doppelten Zusätzen. Die Strängchen von Baumwolle und Wolle waren gebleicht, gewaschen und gespült; die Kunstseide — Agfa-Viskoseseide — wurde als Gewebe verwendet. Es wurde entschlichtet, gewaschen und gespült.

Es zeigt sich, daß die gewaschenen und gespülten Fasern durch ein weiteres Spülbad nur eine unbedeutende Gewichtsveränderung erleiden. Sie beträgt in einer 40-fachen Flotte von 70° während 40 Min. annähernd für

Baumwolle	— 1.0 %
Viskosekunstseide bis zu	+ 0.3 %
und Wolle	+ 0.2 bis + 0.3 %. des Trockengewichtes.

Trotzdem ermöglicht diese Veränderung eine orientierende Bestimmung der Mengen von den aufziehfähigen Substanzen, weil gegenüber diesem Spülverlust zum Teil ein mehrfach größeres Substanzgewicht aufzieht. Da alle Wägungen mit lufttrockenen und luftfeuchten „gewichtskonstanten" Fasern ausgeführt wurden, enthalten sie Gewichtsdifferenzen[30]), die durch atmosphärische Veränderungen hervorgerufen werden, die aber gleichfalls das Bild der Aufziehfähigkeit nur unwesentlich beeinflussen.

[30]) Bei Baumwolle wurden an unveränderten Fasern durch Wägung an verschiedenen Tagen maximal 0.8 % und bei der Wolle 0.6 % Schwankung des Fasergewichtes beobachtet.

Zusatz zur Flotte: Alle Flotten für Baumwolle und Kunstseide enthalten 10% Natriumsulfat und 5% Soda; für Wolle 10% Natriumsulfat und 2.5% Schwefelsäure	Beschaffenheit der Lösung
a Sonst nichts.	Klar, ohne Schaum.
b $C_{18}H_{37}$-C_6H_4-SO_3Na.	Klare, farblose, schäumende Lösung; die in der Wärme durch Soda und Natriumsulfat nicht gefällt wird.
c $C_{17}H_{35}$. CO-C_6H_3(OH)(COOH) (1.2.5)	Die soda-alkalische Lösung ist klar und schäumend, sie wird durch Natriumsulfat leicht getrübt.
d $(C_{18}H_{37})_2$N-N_6H_4-SO_3H (1.4)	Schwach milchig getrübt, wenig schäumend, wird auf Zusatz von Soda gefällt.
e $C_{17}H_{35}$. CO-HN-$C_6H_4SO_3H$ (1.4)	Klare, zart braune Lösung, wenig schäumend, wird auf Zusatz von Soda und Natriumsulfat trübe.
f [$(C_{18}H_{37})_3$ (Br) N-C_6H_4-N (Br) $C_{18}H_{37})_2$ + $4C_5H_5$ + 4HBr + $5H_2O$]	Klare, hellbraune Lösung, die gut schäumt und durch Soda und Natriumsulfat nicht verändert wird.
g [$(C_{18}H_{37})_3$(Br)N-C_6H_4-C_6H_4-N (Br)$(C_{18}H_{37})_3$ + $4C_5H_5N$ + 4HBr + $5H_2O$]	Klare, gelbbraune, gut schäumende Lösung, bleibt auf Zusatz von Soda und Natriumsulfat unverändert.
h $C_{10}H_6(SO_3Na)$ (CO . $C_{17}H_{35}$)	Klare, farblose, schäumende Lösung, die durch Soda und Natriumsulfat nicht gefällt wird.
i Siriusblau G	Tiefblau.

Baumwolle.

	Gewichtsveränderung des Strängchens nach dem Aufziehversuch in %-Fasergewicht	Aufgezogene Sbst. in %-Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Soda und Natriumsulfat	Dasselbe Strängchen in 300 ccm Wasser (70°, 40 Min.) liegen gelassen (Appreturechtheit) und dreimal in je 200 ccm Wasser gespült; Veränderung in %-Fasergewicht	Farbe des ursprünglich weißen Strängchens nach dem Aufziehversuch
a	—0.6 —0.7	— —	+0,2 —0.1	weiß
b	—0.3	+0.3	—0.4	weiß
c	—0.5	+0.1	—0.3	weiß
d	+1.4	+2.0	—0.5	weiß
e	—1.1	—0.5	—	weiß
f	+2.5	+3.1	—0.6	zart rotbraun
g	+3.2	+3.8	—0.6	zart hellbraun
h	—1.1	—0.5	+0.1	weiß
i	—0.1	+0.5	—	tiefblau

Kunstseide.

	Gewichtsveränderung des Strängchens nach dem Aufziehversuch in % - Fasergewicht	Aufgezogene Sbst. in % - Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Soda und Natriumsulfat	Farbe des ursprünglich weißen Gewebes nach dem Aufziehversuch und Griff	Färberisches Verhalten gegen 10% Siriusblau G, 5% Soda und 10% Natriumsulfat
a	—0.6 —0.9	—	weiß rauh, hart	stark gefärbt
b	—1.4	—0.6	weiß rauh, hart	stark gefärbt
c	—1.5	—0.7	weiß weich	stark gefärbt
d	—0.2	+0.6	weiß	schwach angefärbt
e	+0.7	+1.5	weiß	stark angefärbt
f	+1.5	+2.3	zart rotbraun weich	stark angefärbt
g	+5.2	+6.0	zart hellbraun	nicht angefärbt
h	—1.3	—0.5	weiß rauh, mäßig weich	stark angefärbt
i	—	—	—	—

Wolle.

	Gewichtsveränderung des Strängchens nach dem Aufziehversuch in % Fasergewicht	Aufgezogene Sbst. in % - Fasergewicht nach Einrechnung der Gewichtsveränderung durch Schwefelsäure und Natriumsulfat	Dasselbe Strängchen in 300 ccm Wasser (70°, 40 Min.) liegen gelassen (Appreturechtheit) und dreimal in je 200 ccm Wasser gespült; Veränderung in % Fasergewicht	Farbe des ursprünglich weißen Strängchens nach dem Aufziehversuch
a	+0.7	—	+0.1	weiß
b	+5.4	+4.7	—0.6	weiß
c	—	—	—	—
d	+2.0	+1.3	—	weiß
e	+8.1	+7.4	—	weiß
f	+2.0	+1.3	—0.4	zart rotbraun
g	+3.6	+2.9	—0.1	zart hellbraun
h	+6.4	+5.7	—0.2	weiß
i	—	—	—	—

Lebenslauf

Ich, Otto Anton Engelfried, wurde am 29. September 1910 in Biberach a. d. Riß als Sohn des jetzigen Gewerbeschulrats Adolf Engelfried geboren. Vom Herbst 1917 bis Herbst 1919 besuchte ich die Elementarschule, dann bis Herbst 1920 die Vorklasse des Gymnasiums und hierauf die Oberrealschule in Tübingen, an der ich im Frühjahr 1930 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1930 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im November 1932 bestand ich das erste, im Januar 1934 das zweite Verbandsexamen. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.